

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001277

International filing date: 28 January 2005 (28.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-023889
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

31. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

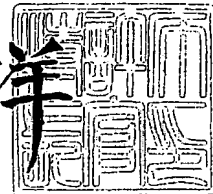
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 2 3 8 8 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 3 8 8 9]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社リケン

2 0 0 5 年 3 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 0 0 3 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 RK-0499
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 F02F 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン柏崎事業所内
 【氏名】 押見 武雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000139023
 【氏名又は名称】 株式会社リケン
【代理人】
 【識別番号】 100080012
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高石 橘馬
 【電話番号】 03(5228)6355
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009324
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【物件名】 図面 1
 【包括委任状番号】 9706821

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

網目状の微小亀裂に硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜において、前記微小亀裂の面積率が前記複合Crめっき皮膜の表面積に対し 8～20%で、前記微小亀裂の本数が900～1700本/cmで、かつ前記複合Crめっき皮膜中に含まれる前記硬質粒子の割合が前記複合Crめっき皮膜の0.1～5質量%であることを特徴とする複合Crめっき皮膜。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の複合Crめっき皮膜が摺動面に形成されていることを特徴とする摺動部材。

【請求項 3】

ケイフッ化物、スルホン酸、アニオン系界面活性剤及び硬質粒子を含有するCrめっき浴を用い、硬質Crめっき工程とエッチング工程とを繰り返すことにより、複合Crめっき皮膜を摺動面に形成することを特徴とする摺動部材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】複合Crめっき皮膜、摺動部材及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、網目状の微小亀裂に硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜、複合Crめっき皮膜で被覆された内燃機関用ピストンリングやシリンダライナ等の摺動部材及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、内燃機関の高出力化及び高燃費化の要求が強くなり、ピストンリングに対してもシリンダライナに対する耐焼き付き性及び耐摩耗性の向上が強く要求されている。これらの要求に対応するため、ピストンリングには硬質クロムめっきが施されてきている。しかし、従来の硬質クロムめっきを施したピストンリングを熱負荷の大きなディーゼルエンジンや有鉛ガソリンエンジンのように摩耗の激しいエンジンに使用する場合、耐焼き付き性及び耐摩耗性は十分とはいえない。

【0003】

従来の硬質クロムめっきの摺動特性を改善するため、最近ではCrめっき皮膜中に硬質粒子を分散させ、Crめっき皮膜の耐摩耗性を向上させる方法が提案されている。例えば、特開平10-53881号（特許文献1）は、硬質クロムめっき層を繰り返し形成することにより、皮膜の保油性及び耐摩耗性の向上に効果的な微小亀裂がめっき層内部にも形成された摺動部材を開示している。また特開昭62-56600号、特開平10-130891号、特開平10-130892号（特許文献2～4）等は、特許文献1と同様の硬質Crめっき皮膜に網目状のチャンネルクラックを形成し、その中に硬質粒子を導入しためっき皮膜を開示している。これらの皮膜は摺動部材に要求される耐摩耗性、耐焼き付き性等の摺動特性に応じて使い分けられている。

【0004】

しかしながら、ケイフッ化浴を用いて形成される従来の複合Crめっき皮膜は、微小亀裂の密度（単位長の線分当たりの本数で表す）が安定せず、多数の微小亀裂を形成すると皮膜強度が損なわれる。また微小亀裂内に含有させる硬質粒子の複合化率（Crめっき皮膜中に含まれる硬質粒子の割合）もばらつきやすい。例えば、特許文献1に開示されている複合Crめっき皮膜は、ケイフッ化浴を用いているため微小亀裂の本数が安定せず、皮膜中に占める微小亀裂の面積率がばらつき、皮膜の保油性が不足して摺動特性が安定しないという問題がある。また特許文献3に開示されている複合Crめっき皮膜は微小亀裂中の硬質粒子の複合化率が低く自己摩耗が多いという問題がある。

【0005】

【特許文献1】特開平10-53881号公報

【特許文献2】特開昭62-56600号公報

【特許文献3】特開平10-130891号公報

【特許文献4】特開平10-130892号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、耐摩耗性及び耐焼き付き性に優れ、かつ相手材摩耗の少ない複合Crめっき皮膜及びそれを有するピストンリング等の摺動部材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、所定のめっき浴を用いて硬質Crめっき工程とエッチング工程とを繰り返すことにより、硬質Crめっき皮膜に形成される網目状の微小亀裂の本数、面積率及び硬質粒子の複合化率を制御できること、またこれらの制御により耐摩耗性及び耐焼き付き性に優れ、かつ相手材摩耗の少ない複合Crめっき皮膜が得ら

れることを発見し、本発明に想到した。

【0008】

すなわち、網目状の微小亀裂に硬質粒子が含有されている本発明の複合Crめっき皮膜は、前記微小亀裂の面積率が前記複合Crめっき皮膜の表面積に対し8~20%であり、前記微小亀裂の本数が900~1700本/cmであり、かつ前記複合Crめっき皮膜中に含まれる前記硬質粒子の割合が前記複合Crめっき皮膜の0.1~5質量%であることを特徴とする。

【0009】

前記硬質粒子は、WC、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、BC、ダイヤモンド及びh-BNからなる群から選ばれた少なくとも一種からなるのが好ましい。

【0010】

本発明の摺動部材は、上記複合Crめっき皮膜が摺動面に形成されていることを特徴とする。摺動部材は前記複合Crめっき皮膜が外周摺動面に形成されているピストンリングであるのが好ましい。

【0011】

本発明の摺動部材の製造方法は、ケイフッ化物とスルホン酸、アニオン系界面活性剤及び硬質粒子を含有するめっき浴を用い、硬質Crめっき工程とエッチング工程とを繰り返し、複合Crめっき皮膜を摺動面に形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明の複合Crめっき皮膜には、皮膜強度を損なうことなく従来より多くの微小亀裂が均一に形成されているため、かかる複合Crめっき皮膜を有する摺動部材は適正な油膜厚さを維持することができ、優れた摺動特性を発揮できる。また微小亀裂内には均一に硬質粒子が含有されているため、耐摩耗性及び耐焼き付き性に優れている。本発明の複合Crめっき皮膜を外周摺動面に形成したピストンリングは、高出力エンジン、高負荷エンジン等に好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

[1] 複合Crめっき皮膜

本発明の複合Crめっき皮膜は、Crめっき皮膜に形成された網目状の微小亀裂に硬質粒子が含有されている。網目状の微小亀裂は、Crめっき皮膜に均一に多数形成され、互いに交差してなる。微小亀裂の面積率は複合Crめっき皮膜の表面積に対し8~20%であり、10~15%であるのが好ましい。微小亀裂の本数は900~1700本/cmであり、1200~1500本/cmであるのが好ましく、1250~1500本/cmであるのがさらに好ましい。微小亀裂の面積率が8%未満又は微小亀裂の本数が900本/cm未満では、皮膜の保油性が不十分であり、摺動特性が劣る。また微小亀裂の面積率が20%超、又は微小亀裂の本数が1700本/cm超では、複合Crめっき皮膜は強度不足であり、脆い。

【0014】

複合Crめっき皮膜に形成された微小亀裂の本数（チャンネルクラック密度）は、めっき表面をクロム酸で溶解した後、その表面を倍率100倍で写真撮影し、写真のめっき表面に長さ10 cmの直線を任意に5~10本引き、直線と微小亀裂（チャンネルクラック）の交点を数えた後、実際のめっき表面における直線1 cm当たりの本数に換算することにより算出した値である。なお複合Crめっき皮膜をピストンリングに形成する場合、合口から180°付近（合口の反対側）の皮膜表面を測定する。

【0015】

硬質粒子は、WC、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、BC、ダイヤモンド及びh-BNからなる群から選ばれた少なくとも一種からなるのが好ましい。硬質粒子の平均粒径は0.3~5 μmが好ましい。複合Crめっき皮膜中に含まれる硬質粒子の割合（複合化率）は複合Crめっき皮膜の0.1~5質量%であり、2~4質量%であるのが好ましい。硬質粒子の割合が0.1質量%未満では耐摩耗性及び耐焼き付き性が不足し、また硬質粒子の割合が5質量%超では硬質粒子が多過ぎて微小亀裂内に硬質粒子を安定して保持するのが困難である。硬質粒子の割合が

0.1～5質量%であると、微小亀裂内に硬質粒子が安定して保持されるため、皮膜の耐摩耗性及び耐焼き付き性が飛躍的に向上する。複合Crめっき皮膜の厚さは50～200 μm が好ましい。50 μm 未満では耐摩耗性及び耐焼き付き性が充分でなく、また200 μm 超にしてもそれ以上の効果は得られない。

【0016】

複合Crめっき皮膜中に含まれる硬質粒子の割合（複合化率）は以下のようにして測定する。まず複合Crめっき皮膜を施した材料（例えば、外周にめっきしたピストンリング）の質量を測定する。（1+1）塩酸にピストンリングを浸漬し、複合Crめっき皮膜を除去する。皮膜除去後のピストンリングの質量を測定することにより複合Crめっき皮膜の質量を求める。また（1+1）塩酸中に含まれる硬質粒子の質量を測定する。複合Crめっき皮膜の質量と硬質粒子の質量から複合Crめっき皮膜中に含まれる硬質粒子の割合（質量%）を算出する。

【0017】

図1は硬質粒子の複合化率を変動させた場合のチャンネルクラック（微小亀裂）密度とリング材摩耗指数の関係を示し、図2は硬質粒子の複合化率を変動させた場合のチャンネルクラック密度と相手材摩耗指数の関係を示し、図3は硬質粒子の複合化率を変動させた場合のチャンネルクラック密度と耐焼き付き指数の関係を示す。図1～3から明らかなように、複合硬質Crめっき皮膜の複合化率が0.1質量%未満の場合、耐摩耗性及び耐焼き付き性が劣り、複合化率が5質量%超の場合、相手摩耗が増大することがわかる。ピストンリングの場合、リング材摩耗と相手材摩耗を考慮すると好ましい複合化率は2～4質量%である。

【0018】

[3] 製造方法

本発明の複合Crめっきは、例えばクロム酸と硫酸を含むサージェント浴にケイフッ化物、スルホン酸、アニオン系界面活性剤及び硬質粒子を添加したCrめっき浴を用い、硬質Crめっき工程とエッチング工程を繰り返し、めっき層を多層化することにより製造できる。

【0019】

Crめっき浴中のケイフッ化物の含有量は3～8 g/Lが好ましく、スルホン酸（化合物）の含有量は1～10 g/Lが好ましい。ケイフッ化物は多層めっきの層間強度を向上させ、スルホン酸はCrめっきの微小亀裂数を増大させるとともに均一に微小亀裂を形成させる作用を有する。アニオン系界面活性剤の含有量は10～100 ppmが好ましい。アニオン系界面活性剤はCrめっきの表面張力を低下させ、硬質粒子をマイナスに帯電させることにより、微小亀裂内に硬質粒子を取り込み易くさせ、微小亀裂内に硬質粒子を均一に含有させる作用がある。アニオン系界面活性剤としてはCrめっき浴中で安定なフッ素系界面活性剤が好ましい。Crめっき浴中の硬質粒子の含有量は10～100 g/Lが好ましい。硬質粒子が微小亀裂内に取り込まれることにより、耐摩耗性及び耐焼き付き性が向上する。

【0020】

上記Crめっき浴を用いためっき処理は、まずCrめっき浴中に摺動部材の母材を浸漬し、母材を陽極、対極を陰極とし、電流密度20～60 A/dm²、印加時間10～120秒、及びめっき浴温40～60℃で前処理（電解研磨）を行う。前処理を行った状態から極性を反転させ、母材を陰極、対極を陽極とし、電流密度40～80 A/dm²、印加時間10～30分、及びめっき浴温50～60℃で硬質クロムめっき層を析出させる。引き続き極性を反転させ、母材を陽極、対極を陰極とし、電流密度50～60 A/dm²、印加時間60～90秒、及びめっき浴温50～60℃でエッチングを行う。

【0021】

アニオン系界面活性剤によりマイナスに帯電した硬質粒子はエッチング時に陽極側の母材に引き付けられる。このときめっき液は界面活性剤の効果で表面張力が低下し浸透性が高くなっているため、微小亀裂内に硬質粒子が取り込まれ易く、エッチングからCrめっきに電荷が切り替わった時に硬質クロムめっき層内に均一に取り込まれる。硬質粒子は、微小亀裂内に取り込まれた後、その上に複合Crめっき層が形成されることにより固定される

【0022】

上記硬質Crめっき工程とエッチング工程とを繰り返すことにより、所望の厚さの複合Crめっき皮膜を形成することができる。複合Crめっき皮膜の厚さ及び微小亀裂の本数は硬質Crめっき工程及びエッチング工程のめっき浴温、電流密度、印加時間等により調節することができる。

【実施例】

【0023】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0024】

実施例1

縦5mm×横5mm×長さ20mmの材料SK-5の角柱を表面粗さ(Rz)が $1\mu\text{m}$ 以下になるようにラッピング仕上げを行った後、有機溶剤(アセトン)に浸漬して脱脂した。この角柱を表1に示す組成の複合めっき浴に浸漬し、角柱を陽極、対極を陰極とし、電流密度 60 A/dm^2 、めっき浴温 55°C 及び印加時間15分で前処理工程を行った。次に極性を反転させ、角柱を陰極、対極を陽極とし、電流密度 60 A/dm^2 、めっき浴温 55°C 及び印加時間30秒で複合Crめっき工程を行い、さらに極性を反転させ、角柱を陽極、対極を陰極とし、電流密度 60 A/dm^2 、めっき浴温 55°C 及び印加時間60秒でエッチング工程を行った。硬質粒子としては平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の Si_3N_4 粉末を用い、 100 g/L となるようにめっき浴に添加した。アニオン系界面活性剤としてはFC-95(住友スリーエム(株)製)を使用し、表1に示す量をめっき浴に添加した。上記条件によりめっき工程とエッチング工程を1回行うことにより約 $10\mu\text{m}$ の複合Crめっき皮膜を形成した。このサイクルを12回繰り返し、膜厚約 $120\mu\text{m}$ の複合Crめっき皮膜を形成した。得られた角柱(試料a~f)の微小亀裂の本数及び複合化率を表2に示す。

【0025】

比較例1

表1に示す組成の複合めっき浴を使用した以外実施例1と同様にして複合Crめっき皮膜を形成した角柱(試料g, h)を作製した。得られた角柱の微小亀裂の本数及び複合化率を表2に示す。

【0026】

【表1】

例 No.	試料	CrO_3 (g/L)	H_2SO_4 (g/L)	H_2SiF_6 (g/L)	メタジスルホン酸(g/L)	Si_3N_4 (g/L)	界面活性剤 (ppm)	表面張力 (dyne/cm)
実施例1	a	250	3	5.7	2.5	100	70	30
	b	250	2.8	5	2	100	50	33
	c	250	2.5	4.5	1.5	100	100	23
	d	330	3	5.7	2.5	50	10	40
	e	330	2.8	5	2	50	30	37
	f	330	2.5	4.5	1.5	50	80	30
比較例1	g	250	1.2	3.5	なし	100	0	72
	h	250	1.5	4	なし	50	0	69

【0027】

(a) 耐摩耗試験

実施例1及び比較例1で得られた角柱を評価用試験片とし、図4に示すリケン式高温湿

式摩耗試験機を用いて耐摩耗性を評価した。評価用試験片 1 を固定片とし、相手材（回転片）には FC250 のドラム 2 を用いた。電熱器 3 によりドラム 2 を 180℃ に加熱し、潤滑剤としてモータオイル #30 を滴下速度 0.15 ml/分 で滴下しながら、摺動速度 0.5 ml/分、荷重 490 N、及び摺動時間 4 時間で試験を行った。耐摩耗性は、比較例の方法で作製した評価用試験片（試料 g）の摩耗量を 100 としたときの実施例の試験片（試料 a～f）の摩耗量を摩耗指数として評価した。相手材（ドラム）の摩耗についても同様に、比較例の方法で作製した評価用試験片（試料 g）の摩耗量を 100 としたときの実施例の試験片（試料 a～f）の摩耗量を摩耗指数として評価した。結果を表 2 に示す。

【0028】

(b) 焼き付き性試験

実施例 1 及び比較例 1 で得られた角柱を評価用試験片とし、図 5 に示すリケン式スカッフ試験機を用いて耐焼き付き性を評価した。評価用試験片 1 を支持部材 7 にセットし、支持部材 7 を回転させてドラム 8 に摺動させた。摺動速度を 8 m/秒 とし、2 MPa からスカッフ発生まで 1 MPa ずつ昇圧し、各荷重で 3 分間保持した。潤滑剤としてモータオイル #30 を滴下速度 400 ml/分 で給油した。耐焼き付き性は比較例の試験片に対する焼き付き指数として表し、比較例の試験片の焼き付き発生荷重を 100 としたときの実施例の試験片（試料 a～f）の焼き付き発生荷重により表した。結果を表 2 に示す。

【0029】

【表 2】

例 No.	試料	微小亀裂 (本/cm)	複合化率 (質量%)	試験片 摩耗指数	相手材 摩耗指数	耐焼き付 き指数
実施例 1	a	1650	3.6	50	55	140
	b	1450	2.4	53	55	140
	c	1240	5	44	72	150
	d	1340	0.1	62	68	120
	e	1086	1.2	62	58	130
	f	920	4.6	50	62	145
比較例 1	g	600	0	100	100	100
	h	900	0.02	95	100	100

【0030】

表 2 から明らかなように、実施例 1 では微小亀裂数が多く、硬質粒子の複合化率も高かった。また実施例 1 では比較例 1 より試験片摩耗指数及び相手材摩耗指数がともに小さく、耐焼き付き指数が大きかった。以上の結果より、実施例 1 の方が耐摩耗性、耐相手材攻撃性及び耐焼き付き性とも優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図 1】硬質粒子の複合化率を変動させた場合のチャンネルクラック密度とリング材摩耗指数の関係を示すグラフである。

【図 2】硬質粒子の複合化率を変動させた場合のチャンネルクラック密度と相手材摩耗指数の関係を示すグラフである。

【図 3】硬質粒子の複合化率を変動させた場合のチャンネルクラック密度と耐焼き付き指数の関係を示すグラフである。

【図 4】実施例 1 及び比較例 1 で作製した試料の評価に用いた高温湿式摩耗試験機を示す概略図である。

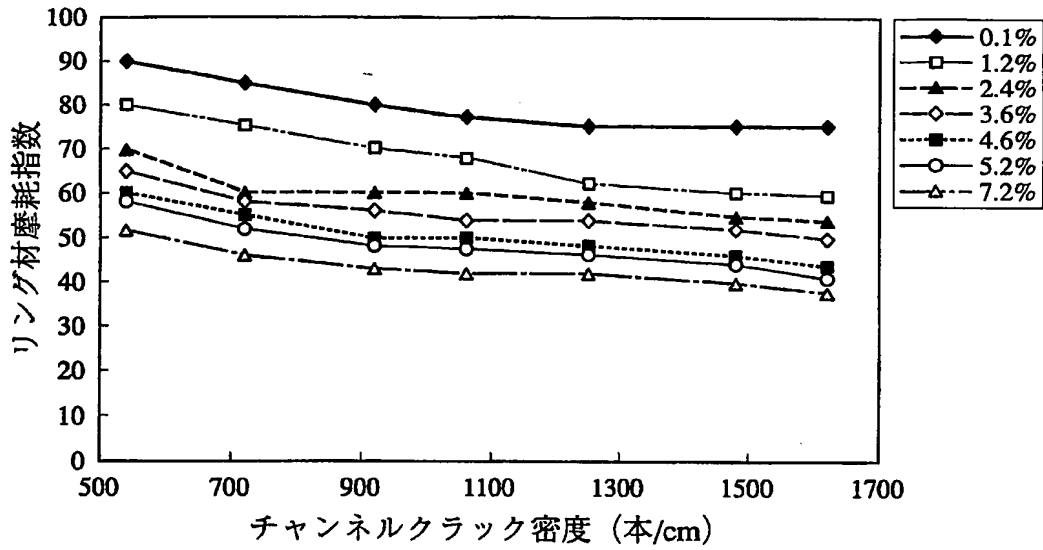
【図 5】実施例 1 及び比較例 1 で作製した試料の評価に用いたスカッフ試験機を示す概略図である。

【符号の説明】

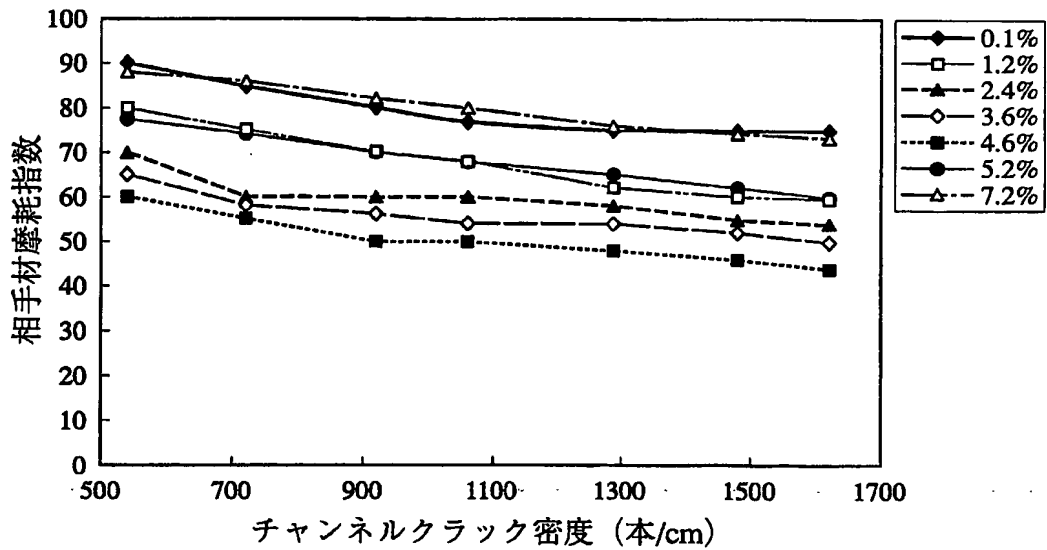
【0032】

- 1 . . . 評価用試験片
- 2 . . . ドラム
- 3 . . . 電熱器
- 7 . . . 支持部材 7
- 8 . . . ドラム 8
- 9 . . . 潤滑油注入口

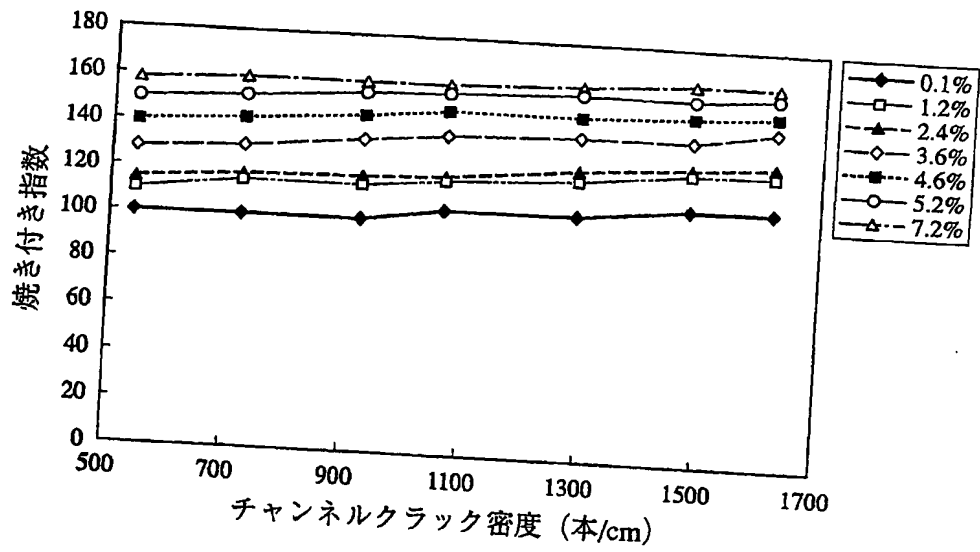
【書類名】 図面
【図 1】



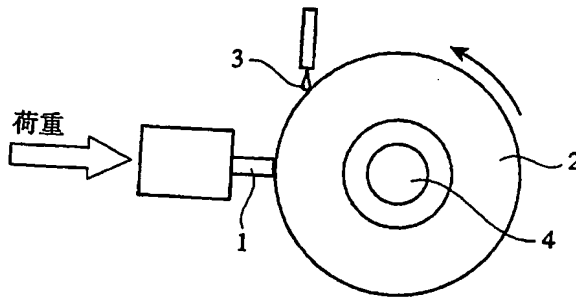
【図 2】



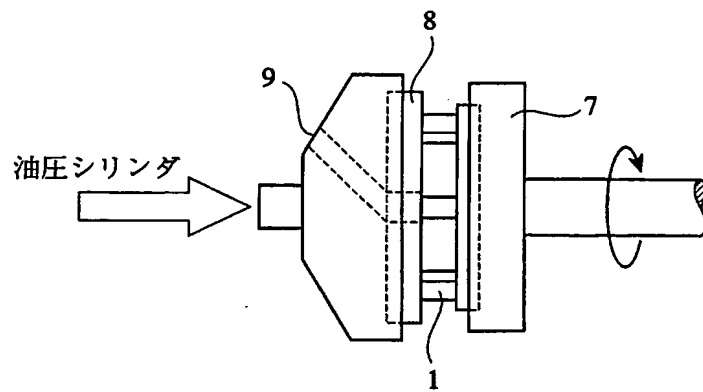
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性及び耐焼き付き性に優れ、かつ相手材摩耗の少ない複合Crめっき皮膜、及びそれを有するピストンリング等の摺動部材を提供する。

【解決手段】 網目状の微小亀裂に硬質粒子が含有されている本発明の複合Crめっき皮膜は、前記微小亀裂の面積率が前記複合Crめっき皮膜の表面積に対し 8 ～ 20 %、前記微小亀裂の本数が 900 ～ 1700 本/cm、かつ前記複合Crめっき皮膜中に含まれる前記硬質粒子の割合が前記複合Crめっき皮膜の質量に対し 0.1 ～ 5 質量 % であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 3 8 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 3 9 0 2 3]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 9 月 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区九段北 1 丁目 1 3 番 5 号
氏 名	株式会社リケン